

0 914548

PCT/JP00/06664

24.11.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

EKU

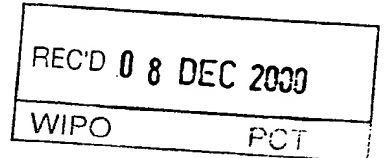
JP00/6664

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

~~This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.~~

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月27日



出願番号
Application Number:

平成11年特許願第271976号

#5

出願人
Applicant(s):

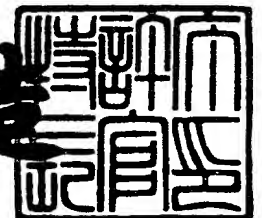
ダイセル化学工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月17日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3095918

【書類名】 特許願
 【整理番号】 PTK-00423
 【提出日】 平成11年 9月27日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 C01F 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区新在家 9 4 0

【氏名】 周 興喜

【発明者】

【住所又は居所】 奈良県北葛城郡上牧町米山台 3 - 4 - 1 6

【氏名】 松岡 一之

【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【住所又は居所】 大阪府堺市鉄砲町 1 番地

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代表者】 小川 大介

【電話番号】 03-3507-3246

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013859

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 塩基性金属硝酸塩の製造方法

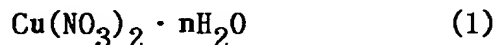
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硝酸金属塩と炭酸水素アリカリ金属塩を反応させることからなる、塩基性金属硝酸塩の製造方法。

【請求項 2】 硝酸金属塩が、コバルト、銅、亜鉛、マンガン、鉄、モリブデン、ビスマス、セリウムの硝酸塩である、請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 硝酸金属塩が硝酸銅である、請求項 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 硝酸銅が、下記一般式 (1) で示されるものである請求項 3 の記載の方法。



(式中、n は 0 ～ 6 である。)

【請求項 5】 炭酸水素アリカリ金属塩のアルカリ金属が、ナトリウム、カリウム、リチウム、ルビジウム、セシウムからなる群から選ばれる 1 種以上からなるから請求項 1 ～ 4 いずれかに記載の方法。

【請求項 6】 炭酸水素アリカリ金属塩が、炭酸水素ナトリウムまたは炭酸水素カリウムである請求項 1 ～ 5 いずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱安定性の高い塩基性金属硝酸塩の製造法に関する。本発明の塩基性金属硝酸塩は、例えば自動車の安全装置としてのエアバッグインフレータにおいて、そのインフレータのガス発生剤組成物の酸化剤などとして有用な化合物である。

【0002】

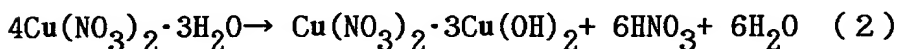
【従来の技術】

塩基性金属硝酸塩、特に塩基性硝酸銅は、“gerhardtite”という鉱物として自然界に希少に存在するため、工業的な製造方法が必要である。従来、塩基性硝酸銅の製造法としては、いくつか方法が公知文献に記載されている。例えば、1993

年発行した文献Journal Thermal Analysis, Vol.39(1993), 1011-1018には、酸化銅を硝酸銅の水溶液に100℃で一週間以上蒸解させて、塩基性硝酸銅を得ることが記載されている。この方法の場合反応時間が非常に長く工業的な製造方法としては満足出来る物ではない。また、同じ文献には、硝酸アンモニウムと硝酸銅とアンモニア水の水溶液との混合物を60～70℃で1日若しくは一日以上反応して塩基性硝酸銅を得ることが記載されている。この方法は、前記の方法より反応時間が短縮されるが、銅のアミン錯体化合物生成という副反応が起き、塩基性硝酸銅の生成率及び純度を妨害するから、満足出来る工業生産方法ではない。更に、同じ文献には、水酸化ナトリウムのような水酸化物、若しくは炭酸ナトリウムの溶液を硝酸銅の溶液と反応させ、塩基性硝酸銅を得ることも記載されている。しかし、本方法により、本発明者らが塩基性硝酸銅を合成した所、熱安定性の悪い物しか得られ無かった。熱安定性の悪くなる原因は明らかでないが、この様なアルカリ金属の化合物は塩基性が強い為に、副生成物としての水酸化銅、酸化銅が微量混入する為と推定される。

【 0 0 0 3 】

1958年発行の文献Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie 60, Hb/B1-188/93(1958)には、硝酸銅を緩やかに加熱して熱分解させる熱分解法が記載されている。この方法の場合は、下記一般式(2)で示される理論式により説明出来る。



一般式(2)により、塩基性硝酸銅 1 モルの製造において硝酸が 6 モル副生し、このような大量の硝酸の蒸発及び回収は設備、環境に大きな負担をかけることが明確であり、さらに、反応時間が非常に長く、工業的な製造方法としたは効率が悪く決して満足出来る方法ではない。また、本発明者らが、本方法を追試したところ、得られた塩基性硝酸銅の熱安定性に再現性がなく、安定的に熱安定性の高い塩基性硝酸銅を得る方法としては問題がある事が判明した。

同じ文献には、硝酸銅と酢酸金属塩の溶液、若しくは酢酸銅と硝酸金属塩の溶液を沸騰下で反応させることにより、塩基性硝酸銅を得ることも提示されている。本方法の場合、硝酸水溶液の酸性が酢酸の水溶液のより強いために、この方法では、酢酸が生成して、塩基性硝酸銅の生成率を低下する欠点がある。従って、上

記の従来製造方法は、反応条件の制御、副反応生成物、設備、環境問題などの問題点があって、工業製造方法とは満足言えない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従来の方法の場合、工業的に熱安定性の高い塩基性金属硝酸塩、特に塩基性硝酸銅を得る方法としては多くの問題があり、経済性のある方法による、熱安定性の高い塩基性金属硝酸塩の製造方法の開発が望まれている。本発明者らは工業的に経済性のある方法により、熱安定性の高い塩基性金属硝酸塩の製造法を開発すること課題とした。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明らは、上記の課題を解決する方法について鋭意検討した結果、「硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩から製造することにより熱安定性の高い塩基性金属硝酸塩が得られること」を見出した。従来製造方法に見られる欠点を克服して、再現性よく熱安定性の高い塩基性金属硝酸塩の製造方法を提供するものである。本方法の目的は、原料が硝酸金属塩と炭酸水素アリカリ金属塩であり安価で工業的に入手が容易であるばかりでなく、特殊な反応設備を特に必要としなく、かつ経済性の高い方法で、熱安定性の高い塩基性金属硝酸塩を工業的に製造することのできる優れた方法を提供することにある。

【0006】

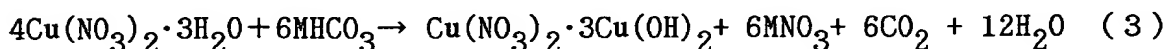
すなわち本発明は、硝酸金属塩を中和する塩基性物質として炭酸水素アリカリ金属塩を使用することからなる塩基性金属硝酸塩の製造方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明において特に、塩基性硝酸銅の製法の反応は基本的に下記式(3)で示される。

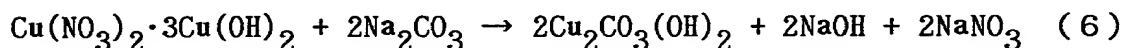
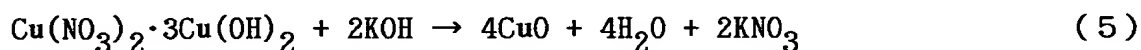
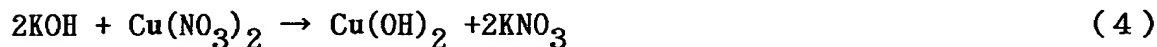
【0008】



(式中、Mはアリカリ金属である。)

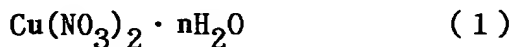
本発明の反応原理としては、生成した硝酸を塩基性の弱酸塩で中和して、かつその弱酸が不安定なため、ガスとして溶液から逃げて、塩基性金属硝酸塩の生成を妨害しない。即ち本発明では、塩基性の弱酸塩として炭素水素アリカリ金属塩を選定することにより、その炭酸水素アリカリ金属塩が硝酸金属塩と反応して、アリカリ金属イオンが硝酸根と結合して、水によく溶解する硝酸アリカリ金属塩になり、炭酸水素アニオンが水素イオンと反応して、炭酸ガスと水に転化する。従来の製造法においては水酸化アルカリ金属化合物、アルカリ金属炭酸塩のような強い塩基性物質（例えば、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム）を用いる場合には、以下の副反応が発生し、これらの副生物の存在により熱安定性が悪くなるものと考えられる。

【 0 0 0 9 】



本発明において用いられる原料の硝酸金属塩、特に硝酸銅は下記一般式（1）で示される化合物であり、好ましくは硝酸銅三水塩と硝酸銅六水塩である。このような硝酸銅化合物は市販されており、かつ安価に入手できるものである。

【 0 0 1 0 】



（式中、nは0～6である。）

硝酸銅等の硝酸金属塩は水溶液あるいは、水に可溶な有機溶媒（例えばエタノール）と水との混合溶媒に溶解したものを用いることができるが、水溶液の形で一般的には用いられる。溶液中の硝酸銅等の硝酸金属塩濃度は特に規制されるものではなく、1%～飽和溶液までの濃度から任意に選べば良いが、一般的には1モルの硝酸銅等の硝酸金属塩に対する溶媒の使用量は200ミリリットル～5リッター程度であるのが好ましい。この範囲より濃度が高い場合は得られた、塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩の結晶化が悪くなる傾向が見られ熱安定性が悪くなる。なお、大過剰に溶媒を用いても使用量に見合った効果が得られるわけではなく、副生成物となる硝酸アリカリ金属塩の回収など後処理に手間がかかるため好

ましくない。

【0011】

硝酸銅等の硝酸金属塩を中和する炭酸水素アルカリ金属塩としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウムのアルカリ金属塩を挙げることができるが、経済性面から、好ましくは炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムである。このような炭酸水素アルカリ金属塩は、大量生産している工業薬品であり、安価で工業的に入手が容易な工業原料である。

【0012】

炭酸水素アルカリ金属塩は固体或いは溶液の形で使用する事が可能である。溶液の場合の溶媒としては、水あるいは、水に可溶な有機溶媒(例えばエタノール)と水との混合溶媒を用いることが出来る。一般的には水溶液の状態で用いられる。炭酸水素アルカリ金属塩 1 モルに対する溶媒の使用量は 1 ～ 10 リットル程度であるのが好ましい。炭酸水素アルカリ金属塩が固体、或いは、この範囲より濃い濃度の場合は、硝酸銅等の硝酸金属塩溶液中の硝酸濃度を低くする等の工夫をしないと、硝酸銅等の硝酸金属塩溶液に添加した時に局部的にアルカリ濃度が高くなり副反応の水酸化銅の形成が起き再現性良く熱安定性の良い塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩を得る事が出来ない場合もある。

【0013】

硝酸銅等の硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩の混合比率は硝酸銅等の硝酸金属塩 1 モルに対して 2 モル以下が好ましい。より好ましくは 1.0 ～ 1.7 の範囲である。この範囲より炭酸水素アルカリ金属塩が少なくても塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩の品質が向上がなく塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩の得率が低くなるだけで工業的な製造方法としては意味がない。また、この範囲より多い場合は塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩の中に水酸化銅等の金属水酸化物が混入する為に好ましくない。

【0014】

硝酸銅等の硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩との混合方法は特に規制されないが、一般的には硝酸銅等の硝酸金属塩の溶液に炭酸水素アルカリ金属塩溶液

を添加するのが好ましい。あるいは事前に一定の pH 値に調整した溶液中に、硝酸銅等の硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩をほぼ同時に添加する方法を用いることも出来る。添加する際、局所的なアルカリ濃度の上昇を避ける為攪拌下で添加し、更に、添加口を一個所以上にする等の工夫を凝らすことが好ましい。添加速度は反応のスケール、攪拌の程度、水溶液の濃度、添加口の数、混合温度等により影響を受けるのでこれらを考慮して決めて行く必要があるが、一般的には局所的なアルカリ濃度を抑える意味からゆっくり添加して行くのが好ましい。

【0015】

両者の混合温度は特に規制されないが一般的には室温から100℃の範囲で実施するのが好ましい。添加終了後の熟成時間は混合温度、混合時間等に影響されるので一概に決定出来ないが、混合温度が高い場合は熟成時間を短かくするのが好ましい。熟成時間が必要以上に長い場合は生成した塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩の一部が分解して熱安定性の悪いものになる。また、熟成時間が短い場合は、塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩の結晶化が充分ではなく熱安定性が悪くなりこれらの影響を考慮して任意に決めて行けば良い。

【0016】

得られた塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩の熱安定性は、塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩を水中に入れ80℃で10分間加熱処理して、外観の変化により観察した。すなわち、熱安定性の悪い物はこの加熱処理により黒く変色する。また、TG-DTA（熱重量－示差熱分析）によって得られた分解開始温度も参考にした。

【0017】

【実施例】

次に、本発明を具体的に説明するため、以下に実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

比較例 1

攪拌機付きビーカーに硝酸銅三水塩241.6g（1.00モル）を秤取り、次いで蒸留水500mlを仕込み、攪拌しながら溶解させ、得た溶液を60℃で加熱した。水酸化力

リウム84.15g (1.50モル) を蒸留水500mlで溶解した水溶液を攪拌下 1 時間かけて滴下した。水酸化カリウム水溶液の添加終了後、混合物を60℃に30分攪拌した。室温で生成したゲル状沈殿物をろ過し、蒸留水で洗浄した。得られた塩基性硝酸銅は淡青色の固形物であったが、固形物の一部に灰色のものが見られた、且つ濾過性が悪かった。洗浄生成物の一部を110℃で空気中で乾燥した所、全体に黒色を帯乾燥工程で分解が見られ熱安定性が非常に悪い製品であった。残りの洗浄生成物を110℃、10mmHgの減圧下で乾燥して製品を得た。減圧乾燥して得た塩基性硝酸銅 5 g を水20ml中に懸濁させ80℃で10分間加熱処理した所淡青色から黒色に変化し非常に熱安定性が悪いものであった。また、TG-DTA (熱重量-示差熱分析) 測定したところ (昇温速度: 20℃/分) 融解開始温度が210℃で、分解開始温度が約215℃であり低温で分解が始まった。

実施例 1

攪拌機付きビーカーに硝酸銅三水塩36.3gを秤取り、次いで蒸留水100mlを仕込み、攪拌しながら溶解させ、得た溶液を60℃に加熱した。炭酸水素ナトリウム18.9gを水240mlに溶解した炭酸水素ナトリウム水溶液を一時間かけて添加した。添加終了後、混合物を60℃で60分間攪拌下で熟成をした。室温で生成した沈殿物をろ過し、蒸留水で洗浄した。濾過性が非常に良好な淡青色の固形物を得た。洗浄生成物の一部を110℃で空気中で乾燥した所、淡青色を維持しており熱安定性が非常に良好な製品であった。残りの洗浄生成物を110℃、10mmHgの減圧下で乾燥して製品を得た。塩基性炭酸銅の収量は17.4 g (収率 96.5%) で有った。減圧乾燥して得た塩基性硝酸銅 5 g を水20ml中に懸濁させ80℃で10分間加熱処理した所淡青色を維持しており非常に熱安定性が良好のものであった。TG-DTA (熱重量-示差熱分析) 測定 (昇温速度: 20℃/分) により、融解開始温度が217℃で、分解開始温度が約220℃と比較例 1 と比較して分解開始温度が高いものであった。

実施例 2

攪拌機付きビーカーに硝酸銅三水塩36.3gを秤取り、次いで蒸留水100mlを仕込

み、攪拌しながら溶解させ、得た溶液を80℃に加熱した。炭酸水素ナトリウム18.9gを水240mlに溶解した炭酸水素ナトリウム水溶液を一時間かけて添加した。添加終了後、直ちに、沈殿物をろ過し、蒸留水で洗浄した。濾過性が非常に良好な淡青色の固形物を得た。洗浄生成物の一部を110℃で空気中で乾燥した所、淡青色を維持しており熱安定性が良好な製品であった。残りの洗浄生成物を110℃、10mmHgの減圧したで乾燥して製品を得た。減圧乾燥して得た塩基性硝酸銅5gを水20ml中に懸濁させ80℃で10分間加熱処理した所淡青色を維持しており非常に熱安定性が良好のものであった。

実施例 3

攪拌機付きビーカーに硝酸銅三水塩241.6g (1.00モル) を秤取り、次いで蒸留水500mlを仕込み、攪拌しながら溶解させ、得た溶液を40℃に加熱した。炭酸水素ナトリウム126g (1.50モル) を蒸留水 1000mlに溶解した水溶液を1時間かけて添加した。炭酸水素ナトリウムの添加終了後、混合物を80℃に昇温し30分間攪拌下で熟成した。沈殿物をろ過、洗浄、乾燥して淡青色の塩基性炭酸銅を得た。塩基性硝酸銅5gを水20ml中に懸濁させ80℃で10分間加熱処理した所、淡青色を維持しており、また、TG-DTA (熱重量-示差熱分析) 測定 (昇温速度: 20℃/分) の結果、融解開始温度が220℃で、分解開始温度が約223℃であり熱安定性の高い塩基性炭酸銅であった。

実施例 4

炭酸水素ナトリウム量を21.4g以外は、実施例1と同様な方法で淡青色の塩基性炭酸銅を得た。塩基性硝酸銅5gを水20ml中に懸濁させ80℃で10分間加熱処理した所、淡青色を維持しており熱安定性が良好であった。

比較例 2

攪拌機付きビーカーに硝酸銅三水塩241.6g (1.00モル) を秤取り、次いで蒸留水1000mlを仕込み、攪拌しながら溶解させ、得た溶液を95℃で加熱した。次いで無水酢酸ナトリウム123.0g (1.50モル) を少しずつ加えた。酢酸ナトリウムの添加

終了後、混合物を更に30分攪拌した。室温で生成した沈殿物をろ過、洗浄、乾燥して淡青色固形物が84.7 g（収率約70.5%）で得率が実施例 1 と比較して悪かった。塩基性硝酸銅 5 g を水 20 m l 中に懸濁させ 80℃ で 1 0 分間加熱処理した所、淡青色から僅かに灰色かかった淡青色に変色しており熱安定性が悪かった。TG-DTA（熱重量-示差熱分析）測定（昇温速度：20℃/分）により、融解開始温度が210℃で、分解開始温度が約219℃であった。

【0 0 1 8】

【発明効果】

本発明の製造方法によれば、安価で工業的に入手が容易な原料を用いて、特殊な反応設備を特に必要としない、かつ容易に制御する反応条件で、塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩を工業的に製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安価で入手が容易な原料を用いて、特殊な反応設備を特に必要としない、かつ簡単な反応条件で、熱安定性の高い塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩を工業的に製造する方法を提供する。

【解決手段】 硝酸銅等の金属硝酸塩の水溶液を中和する塩基性物質を炭酸水素アリカリ金属塩に選定することを特徴とする塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名 ダイセル化学工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)